

В. М. ДОБРЯНСКИЙ, И. О. ТРОЯНЧУК, М. В. БУШИНСКИЙ, О. С. МАНТЫЦКАЯ, А. Н. ЧОБОТ, Н. В. ТЕРЕШКО

**МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В МАНГАНИТАХ,  
ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Ga, Fe И Cr**

Проведено исследование магнитных свойств и кристаллической структуры систем  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Cr}; x < 0,3$ ) нейтронографическим методом и по измерению намагниченности. Показано, что замещение марганца на галлий и хром ведет к расслоению структуры на антиферромагнитную и ферромагнитную фазы, тогда как замещение на железо стабилизирует состояние типа спинового стекла. Ферромагнитная фаза в хромзамещенных составах намного стабильнее, чем в случае замещения на ионы железа либо диамагнитные ионы галлия. Магнитные свойства систем объясняются в рамках модели сверхобменных взаимодействий и локализации большинства  $e_g$ -электронов марганца.

**Ключевые слова:** магнитная и кристаллическая структура; ферромагнетизм; сверхобменные взаимодействия.

Magnetic properties and crystal structure of  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Cr}; x < 0,3$ ) have been studied by neutron powder diffraction and magnetization measurements. It was shown that manganese substitution with chromium or gallium leads to phase separation into antiferromagnetic and ferromagnetic phases whereas replacement with Fe ions stabilizes spin glass state. Ferromagnetic phase in Cr-substituted compositions is much more stable than in the case of other substitutions. Magnetic properties are explained in terms of superexchange model of magnetic interactions.

**Key words:** magnetic and crystal structure; ferromagnetism; superexchange interactions.

Для манганитов  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln}$  – лантаноид,  $\text{A}$  – щелочно-земельный ион) характерна корреляция магнитных и электропроводящих свойств [1–3]. В соответствии с моделью двойного обмена К. Зинера, предложенной в 1951 г. [1], ферромагнитное упорядочение, возникающее при появлении разновалентных ионов марганца, может привести к металлической проводимости. В этой модели ферромагнетизм обусловлен свободным перемещением носителей заряда между разновалентными ионами марганца в предположении, что сверхобменные взаимодействия в основном антиферромагнитны и не дают существенного вклада в ферромагнитную часть обмена [2]. Для базового соединения  $\text{LaMnO}_3$  выше температуры перехода «орбитальный порядок – беспорядок» (вблизи 750 К) было обнаружено [3], что по магнитным свойствам оно ведет себя как ферромагнетик с аппроксимированной константой Вейса, равной 160 К.

Таким образом, ферромагнитное состояние может возникать в манганитах без эффекта смешанной валентности ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  [3–7]. Орбитальное разупорядочение может привести к переходу от антиферромагнитных к ферромагнитным обменным взаимодействиям. Установлено, что дальний ферромагнитный порядок возникает в системах  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  и  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$  при  $x > 0,15$  без наличия ионов  $\text{Mn}^{4+}$  [4–7]. Поэтому ситуация с магнитными взаимодействиями в манганитах остается неясной.

С целью изучения механизма обменных взаимодействий в манганитах нами проведено сравнительное исследование магнитных свойств составов, в которых ионы марганца замещены на парамагнитные ионы железа и хрома, а также на диамагнитные ионы галлия. Исследования показали, что эти замещения ведут к постепенному разрушению ферромагнитного состояния, что было интерпретировано в рамках ослабления двойного обмена [8–11]. В этих работах было установлено, что ионы железа и хрома входят в решетку манганитов в трехвалентном состоянии, хотя в перовскитах могут принимать четырехвалентное состояние. Ионы же галлия могут находиться только в трехвалентном состоянии. Поэтому, сравнивая свойства составов с одинаковым уровнем замещения, можно выделить эффекты, связанные с магнитными взаимодействиями между ионами разного типа, а также изменением валентного состояния. В качестве базового был выбран состав  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ , в котором точка Кюри самая высокая ( $T_C = 390$  К).

Поликристаллические образцы были получены методом твердофазных реакций при 1500–1550 °С в течение 7 ч. Охлаждение проводилось со скоростью 300 °С в час. Нейтронографические исследования выполнены на дифрактометре высокого разрешения E9 (Helmholtz-Zentrum for Materials and Energy, г. Берлин, Германия). Кристаллическая и магнитная структуры уточнялись по методу Ритвельда с использованием пакета программ Fullprof. Магнитные исследования осуществлялись на установке для измерения физических свойств (Cryogenic Ltd).

На рис. 1, а, показаны зависимости намагниченности от температуры для образцов  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Me}_{0,15}\text{O}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Cr}$ ), измеренные в поле 0,01 Тл. Образец, в котором ионы марганца замещены на ионы хрома, имеет точку Кюри  $T_C = 290$  К, а для образца с замещением марганца на галлий она равна 215 К. Самой низкой точкой Кюри обладает состав с замещением марганца на железо.

На рис. 1, б, представлены зависимости намагниченности от температуры для образцов  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{Me}_{0,3}\text{O}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Cr}$ ), полученные в поле 0,01 Тл. В этих составах также наибольшей точкой Кюри ( $T_C = 240$  К) обладает образец, в котором ионы марганца замещены на ионы хрома. Точку Кюри галлийзамещенного образца определить довольно сложно, так как переход размыт по температуре,

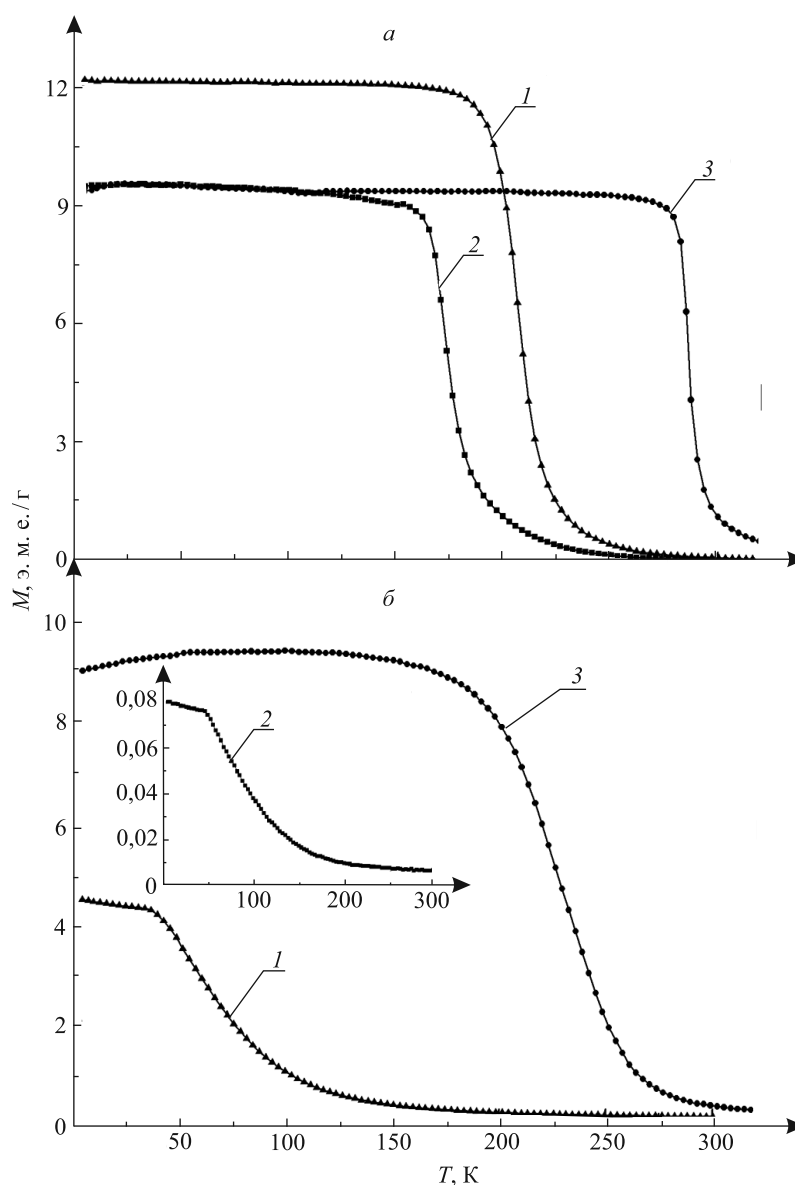


Рис. 1. Зависимости намагниченности от температуры для образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Me}_{0.15}\text{O}_3$  (а) и  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Me}_{0.3}\text{O}_3$  (б), где Me = Ga (1), Fe (2), Cr (3), измеренные в поле 0,01 Тл

однако есть четко выраженная аномалия при 40 К, свидетельствующая об изменении типа магнитного состояния. Ферромагнитное состояние в замещенном на железо образце полностью подавлено, так как магнитный момент очень мал и несовместим с ферромагнетизмом. При температуре около 50 К наблюдается излом, очень похожий на аномалию намагниченности в галлиевом образце.

Наибольшую спонтанную намагниченность имеют образцы с замещением ионов марганца на хром и галлий, наименьшую – с замещением марганца на ионы железа (рис. 2, а). Это согласуется с поведением точки Кюри, которая максимальна для хромзамещенного образца и минимальна в случае замещения на железо. Такой результат можно объяснить тем, что ионы железа и хрома активно участвуют в обменных взаимодействиях, модифицируя магнитную структуру. Ионы же галлия – диамагнитные и не принимают активного участия в обменных взаимодействиях.

На рис. 2, б, показаны полевые зависимости намагниченности образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Me}_{0.3}\text{O}_3$  (Me = Ga, Fe, Cr), измеренные при 5 К. Для образца, в котором ионы марганца замещены на ионы хрома, намагниченность насыщается в магнитных полях до 1 Тл, что характерно для однородных ферромагнитных манганитов.

В образцах, содержащих галлий и железо, наблюдался магнитный гистерезис без достижения насыщения намагниченности даже в поле 14 Тл, коэрцитивная сила в образце с замещением марганца на галлий намного меньше, чем без него. Это может свидетельствовать о магнитной двухфазности галлиевого

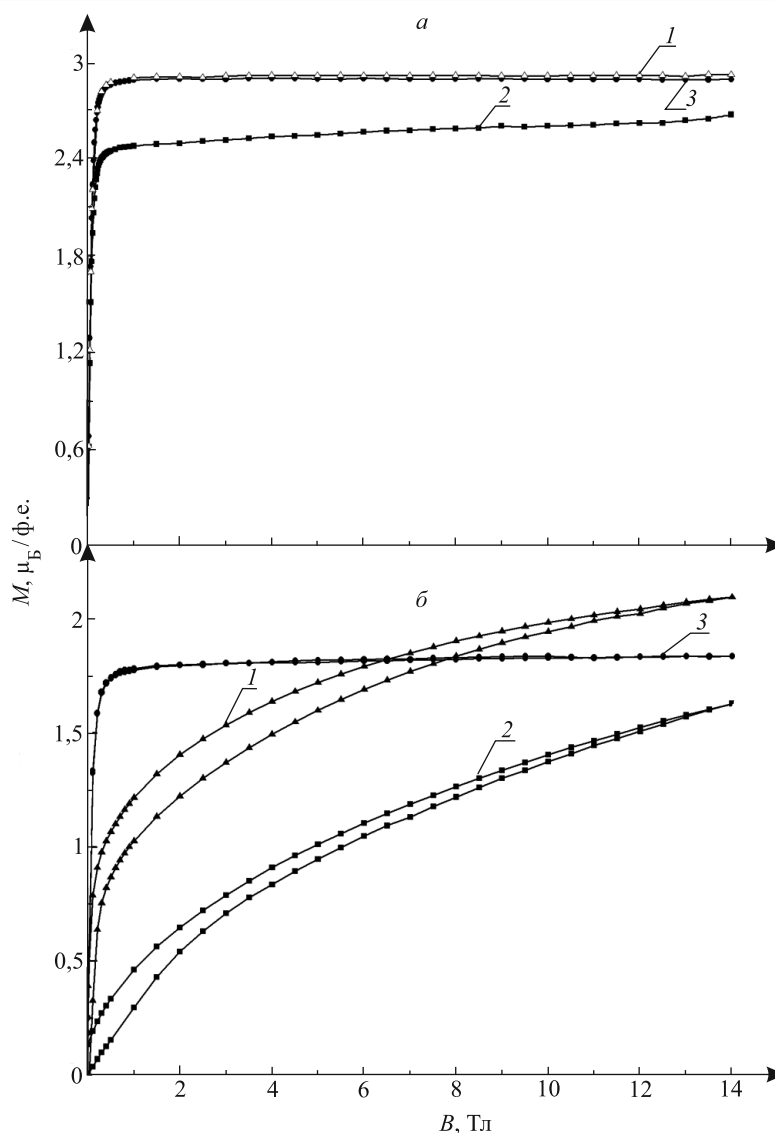


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Me}_{0.15}\text{O}_3$  (а) и  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Me}_{0.3}\text{O}_3$  (б), где Me = Ga (1), Fe (2), Cr (3), измеренные при температуре 5 К

образца. В этом случае одна из фаз антиферромагнитна и переходит в ферромагнитное состояние в широком интервале больших полей, что может быть при сильной неоднородности антиферромагнитных кластеров как по размеру, так и по химическому составу. В образцах при замещении на ионы железа в больших полях гистерезис связан с магнитной анизотропией, которая может быть обусловлена спин-стекольным состоянием образца с ионами железа.

Измерения электропроводности свидетельствуют, что все составы с замещением  $x = 0,15$  переходят в низкотемпературное металлическое состояние вблизи точки Кюри. Составы с  $x = 0,3$  остаются диэлектрическими вплоть до гелиевых температур.

Нейтроннографические исследования состава  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$  показали, что при комнатной температуре кристаллическая структура хорошо уточняется в ромбоэдрической пространственной группе  $R\bar{3}c$ . При понижении температуры с 300 до 2 К структурных переходов не обнаружено (таблица). Не наблюдалось также когерентного магнитного вклада в рассеяние нейтронов. Это хорошо согласуется с результатами магнитных измерений, согласно которым спонтанная намагниченность очень мала и переход в парамагнитное состояние происходит так же, как и в спиновых стеклах. По данным нейтроннографических исследований, кристаллическая структура  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_3$  в интервале температур 2–300 К является ромбоэдрической (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ). В этом составе обнаружен когерентный вклад в рассеяние нейтронов. Рост интенсивности рефлексов (012) и (110) ниже точки магнитного упорядочения соответствует ферромагнитному упорядочению.

**Параметры кристаллической и магнитной структуры образцов  
La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>Mn<sub>0,7</sub>Fe<sub>0,3</sub>O<sub>3</sub> и La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>Mn<sub>0,7</sub>Cr<sub>0,3</sub>O<sub>3</sub> (при температуре 5 К)**

Характеристика образца	Состав	
	La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> Mn <sub>0,7</sub> Fe <sub>0,3</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> Mn <sub>0,7</sub> Cr <sub>0,3</sub> O <sub>3</sub>
Параметры элементарной ячейки		
$a, b$	5,509	5,489
$c$	13,326	13,286
Координаты атомов		
La/Sr	0, 0, 0,25	0, 0, 0,25
Mn/Fe/Cr	0, 0, 0	0, 0, 0
O	0,453, 0, 0,25	0,455, 0, 0,25
Длина связи Mn – O, Å	1,957	1,949
Магнитный момент Mn/Cr, $\mu_B$		
$\mu_y$	–	$\pm 0,6$
$\mu_z$	–	1,7

Кроме того, при температуре ниже 100 К появляется новый рефлекс, который можно проиндексировать как  $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ , что указывает на антиферромагнитную структуру G-типа. Отметим, что при низких температурах наблюдалось незначительное уменьшение намагниченности с понижением температуры (см. рис. 1, б). Это коррелирует с нейтронографическими данными. Очевидно, при температурах ниже 100 К происходит образование антиферромагнитных областей. Ферромагнитный момент на формульную единицу при 5 К равен 1,7  $\mu_B$ , антиферромагнитный же момент значительно меньше – 0,6  $\mu_B$ . Следует отметить, что ферромагнитные моменты при 100 и 2 К практически совпадают. Это согласуется с предположением, что ферромагнитная фаза может переходить в антиферромагнитную при температурах ниже 100 К.

Согласно спектроскопическим исследованиям плотность электронных состояний вблизи поверхности Ферми в металлических манганитах очень мала, что объясняется образованием псевдощели из-за сильных корреляционных эффектов [12]. Это хорошо соотносится с данными [13], где показано, что большинство  $e_g$ -электронов в манганитах в металлическом состоянии локализовано. Следовательно, магнетизм в этом случае может быть обусловлен прежде всего сверхобменными взаимодействиями, связанными с виртуальными возбуждениями  $e_g$ -электронов в орбитали соседних ионов. Такое предположение хорошо коррелирует с тем, что переход от полупроводниковой проводимости к металлической практически не влияет на основное ферромагнитное состояние в манганитах [14]. Антиферромагнитное состояние в манганитах также может быть металлическим [14]. Ферромагнетизм обнаружен в манганитах, содержащих только ионы  $Mn^{3+}$  [3–7]. Поэтому сверхобменные взаимодействия  $(Mn^{3+})-O-(Mn^{3+})$  могут быть ферромагнитными при достаточно большой составляющей ковалентной связи. Согласно правилам Гуденафа – Канамори сверхобменные взаимодействия  $(Mn^{3+})-O-(Mn^{4+})$  являются ферромагнитными. С другой стороны, сверхобменные взаимодействия  $(Mn^{4+})-O-(Mn^{4+})$  всегда остаются антиферромагнитными и сильными. Например, температура точки Нееля  $SrMnO_3$  составляет около 250 К [15]. Замещение марганца на ионы трехвалентного галлия ведет к возрастанию относительной доли магнитоактивных ионов  $Mn^{4+}$  по сравнению с  $Mn^{3+}$ . Это приводит к возрастанию антиферромагнитных взаимодействий и появлению антиферромагнитных кластеров, что и наблюдается в  $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,7}Ga_{0,3}O_3$  (см. рис. 2, б). Внешнее магнитное поле переводит эти антиферромагнитные кластеры в ферромагнитное состояние.

Сверхобменные взаимодействия  $(\text{Fe}^{3+})-\text{O}-(\text{Fe}^{3+})$  и  $(\text{Cr}^{3+})-\text{O}-(\text{Cr}^{3+})$  в перовскитах являются антиферромагнитными. Однако магнитные взаимодействия между ионами железа намного сильнее, чем между ионами хрома. Так, точка Нееля соединения  $\text{LaFeO}_3$  равна 720 К, тогда как для  $\text{LaCrO}_3$  она составляет 280 К. Это обусловлено наличием у иона  $\text{Fe}^{3+}$  двух неспаренных  $e_g$ -электронов, у иона же хрома они отсутствуют. Согласно правилам Гуденафа – Канамори сверхобменные взаимодействия  $(\text{Fe}^{3+})-\text{O}-(\text{Mn}^{3+})$ ,  $(\text{Fe}^{3+})-\text{O}-(\text{Mn}^{4+})$  и  $(\text{Cr}^{3+})-\text{O}-(\text{Mn}^{4+})$  должны быть антиферромагнитными. Сложнее обстоит дело со знаком обменного взаимодействия  $(\text{Cr}^{3+})-\text{O}-(\text{Mn}^{3+})$ . С учетом тех же правил вклад  $e_g$ -электронов в этом случае должен быть положительным, тогда как  $t_{2g}$ -электронов – отрицательным. Магнитные свойства системы  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  можно объяснить, предположив, что оба вклада близки по величине. Тогда антипараллельное расположение спинов соседних ионов  $\text{Cr}^{3+}$  не будет сильно фрустрировать магнитные взаимодействия. В случае же ионов железа должны образовываться довольно сильные фрустрации, так как обменное взаимодействие между ионами железа и марганца намного сильнее, чем между ионами марганца и хрома. Кроме того, из магнитных свойств хромзамещенных составов следует, что часть ионов хрома находится в четырехвалентном состоянии и оптимальное отношение  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  не очень меняется в процессе замещения. Действительно, магнитные свойства  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$  сильно отличаются. Галлийзамещенное соединение очень близко к антиферромагнитному состоянию с низкой точкой Кюри для ферромагнитной компоненты. В хромзамещенном соединении присутствует достаточно сильная ферромагнитная компонента с точкой Кюри около 220 К. Такое поведение можно объяснить только тем, что отношение  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  не сильно меняется в процессе замещения на хром и остается в оптимально легированном режиме.

В заключение можно сделать вывод о том, что магнитные свойства замещенных манганитов могут быть обусловлены сверхобменными взаимодействиями и локализацией большинства  $e_g$ -электронов марганца. Обменные взаимодействия между ионами марганца, железа и хрома являются антиферромагнитными. Причем антиферромагнитные взаимодействия между ионами марганца и железа сопоставимы с величиной ферромагнитных взаимодействий только между ионами марганца, что приводит к сильным фрустрациям и реализации состояния типа спинового стекла. Стабилизация ферромагнетизма в хромзамещенных составах может быть обусловлена тем, что положительный и отрицательный вклады в сверхобменное взаимодействие между ионами  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  близки по величине.

Работа выполнена по программе «Кристаллические и молекулярные структуры» и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Т13Д-001, Ф13Д-001, Ф13-003).

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Zener C. Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure // *Phys. Rev.* 1951. Vol. 82, № 3. P. 403–405.
2. Sen C., Alvarez G., Dagotto E. Competing Ferromagnetic and Charge-Ordered States in Models for Manganites: The Origin of the Colossal Magnetoresistance Effect // *Phys. Rev. Lett.* 2007. Vol. 98, № 12. P. 127202.
3. Zhou J.-S., Goodenough J. B. Paramagnetic phase in single-crystal  $\text{LaMnO}_3$  // *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 60, № 22. P. R15002–R15004.
4. Neutron diffraction study and magnetic properties of  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  / J. Blasco [et al.] // *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 66, № 17. P. 174431.
5. Breakdown of magnetic order in Mott insulators with frustrated superexchange interaction / J.-S. Zhou [et al.] // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 78, № 22. P. R220402–R220405.
6. Zhou J.-S., Goodenough J. B. Orbital mixing and ferromagnetism in  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 77, № 17. P. 172409.
7. Zhou J.-S., Yin H. Q., Goodenough J. B. Vibronic superexchange in single-crystal  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 63, № 18. P. 184423.
8. Possible Quantum Critical Point in  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  / J. M. De Teresa [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 94, № 20. P. 207205.
9. Effect of Mn-site doping on the magnetotransport properties of the colossal magnetoresistance compound  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  (A = Co, Cr;  $x < \sim 0,1$ ) / F. Rivadulla [et al.] // *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 62, № 9. P. 5678–5684.
10. Structural, electrical, magnetic, and thermal studies of Cr-doped  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) manganites / N. Kumar [et al.] // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 107, № 8. P. 083905.
11. Structural and magnetic properties of  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x < 0,5$ ) / T. F. Creel [et al.] // *IEEE Trans. Magn.* 2010. Vol. 46, № 6. P. 1832–1835.

12. Temperature-dependent pseudogaps in colossal magnetoresistive oxides / T. Saitoh [et al.] // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62, № 2. P. 1039–1043.
13. Theory of Insulator Metal Transition and Colossal Magnetoresistance in Doped Manganites / T. V. Ramakrishnan [et al.] // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 92, № 15. P. 157203.
14. Tokura Y. Critical features of colossal magnetoresistive manganites // Rep. Prog. Phys. 2006. Vol. 69, № 3. P. 797–851.
15. Electron doping in the cubic perovskite  $\text{SrMnO}_3$ : Isotropic metal versus chainlike ordering of Jahn – Teller polarons / H. Sakai [et al.] // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 82, № 18. P. R180409.

Поступила в редакцию 30.10.2014.

**Валерий Михайлович Добрянский** – доктор технических наук, профессор кафедры физики Белорусского государственного аграрного технического университета.

**Игорь Олегович Троянчук** – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению.

**Максим Владимирович Бушинский** – научный сотрудник научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению.

**Ольга Станиславовна Мантыцкая** – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению.

**Александр Николаевич Чобот** – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению.

**Нина Викторовна Терешко** – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению.